



(51) 国際特許分類6 H01L 21/302	A1	(11) 国際公開番号 WO98/19331 (43) 国際公開日 1998年5月7日 (07.05.98)		
<table border="1"><tr><td data-bbox="115 415 740 1066">(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03966 (22) 国際出願日 1997年10月30日 (30.10.97) (30) 優先権データ 特願平8/305819 1996年10月30日 (30.10.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 工業技術院長が代表する日本国 (JAPAN as represented by DIRECTOR GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo, (JP) 財団法人 機械システム振興協会 (THE MECHANICAL SOCIAL SYSTEMS FOUNDATION) [JP/JP] 〒108 東京都港区三田一丁目4番28号 Tokyo, (JP) 社団法人 日本電子機械工業会 (ELECTRONIC INDUSTRIES ASSOCIATION OF JAPAN)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目2番2号 Tokyo, (JP) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)</td><td data-bbox="740 415 1370 1066">(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 関屋 章 (SEKIYA, Akira)[JP/JP] 〒305 茨城県つくば市並木2-138-102 Ibaraki, (JP) 山田俊郎 (YAMADA, Toshiro)[JP/JP] 〒134 東京都江戸川区清新町一丁目4-5-2206 Tokyo, (JP) 後藤邦明 (GOTO, Kuniaki)[JP/JP] 〒156 東京都世田谷区松原四丁目19-8 Tokyo, (JP) 高垣哲也 (TAKAGAKI, Tetsuya)[JP/JP] 〒359 埼玉県所沢市山口5166 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 内田幸男 (UCHIDA, Yukio) 〒105 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書</td></tr></table>			(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03966 (22) 国際出願日 1997年10月30日 (30.10.97) (30) 優先権データ 特願平8/305819 1996年10月30日 (30.10.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 工業技術院長が代表する日本国 (JAPAN as represented by DIRECTOR GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo, (JP) 財団法人 機械システム振興協会 (THE MECHANICAL SOCIAL SYSTEMS FOUNDATION) [JP/JP] 〒108 東京都港区三田一丁目4番28号 Tokyo, (JP) 社団法人 日本電子機械工業会 (ELECTRONIC INDUSTRIES ASSOCIATION OF JAPAN)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目2番2号 Tokyo, (JP) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)	(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 関屋 章 (SEKIYA, Akira)[JP/JP] 〒305 茨城県つくば市並木2-138-102 Ibaraki, (JP) 山田俊郎 (YAMADA, Toshiro)[JP/JP] 〒134 東京都江戸川区清新町一丁目4-5-2206 Tokyo, (JP) 後藤邦明 (GOTO, Kuniaki)[JP/JP] 〒156 東京都世田谷区松原四丁目19-8 Tokyo, (JP) 高垣哲也 (TAKAGAKI, Tetsuya)[JP/JP] 〒359 埼玉県所沢市山口5166 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 内田幸男 (UCHIDA, Yukio) 〒105 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03966 (22) 国際出願日 1997年10月30日 (30.10.97) (30) 優先権データ 特願平8/305819 1996年10月30日 (30.10.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 工業技術院長が代表する日本国 (JAPAN as represented by DIRECTOR GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo, (JP) 財団法人 機械システム振興協会 (THE MECHANICAL SOCIAL SYSTEMS FOUNDATION) [JP/JP] 〒108 東京都港区三田一丁目4番28号 Tokyo, (JP) 社団法人 日本電子機械工業会 (ELECTRONIC INDUSTRIES ASSOCIATION OF JAPAN)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目2番2号 Tokyo, (JP) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)	(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 関屋 章 (SEKIYA, Akira)[JP/JP] 〒305 茨城県つくば市並木2-138-102 Ibaraki, (JP) 山田俊郎 (YAMADA, Toshiro)[JP/JP] 〒134 東京都江戸川区清新町一丁目4-5-2206 Tokyo, (JP) 後藤邦明 (GOTO, Kuniaki)[JP/JP] 〒156 東京都世田谷区松原四丁目19-8 Tokyo, (JP) 高垣哲也 (TAKAGAKI, Tetsuya)[JP/JP] 〒359 埼玉県所沢市山口5166 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 内田幸男 (UCHIDA, Yukio) 〒105 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書			
(54) Title: GAS COMPOSITION FOR DRY ETCHING AND PROCESS OF DRY ETCHING (54) 発明の名称 ドライエッチング用ガス組成物およびドライエッチング方法 (57) Abstract A gas composition for dry etching which comprises a perfluorocycloolefin and 1 to 40 mole % (based on the perfluorocycloolefin) of at least one oxygenic component selected from among oxygen gas and gaseous oxygenic compounds, the perfluorocycloolefin being preferably one having 3 to 8 carbon atoms, still preferably 4 to 6 carbon atoms.				

(57) 要約

パーフルオロシクロオレフィンと、該パーフルオロシクロオレフィンに基づき 1～40モル%の酸素ガスおよびガス状酸素含有化合物の中から選ばれた少なくとも一種の酸素成分を含むドライエッチング用ガス組成物。パーフルオロシクロオレフィンとしては、3～8個の炭素原子、特に4～6個の炭素原子を有するものが好ましい。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BE	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GU	グアム	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HN	ホンジュラス	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CA	カナダ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CG	コンゴ共和国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CH	スイス	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CM	カメルーン	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CN	中国	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CY	キプロス	KR	韓国	RU	ロシア		
CZ	チェコ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DE	ドイツ	LC	セント・ルシア	SE	スウェーデン		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
EE	エストニア	LK	スリランカ	SI	スロヴェニア		
ES	スペイン	LR	リベリア	SK	スロバキア		
		LS	レソト	SL	シエラ・レオネ		

明細書

ドライエッチング用ガス組成物およびドライエッチング方法

技術分野

本発明は、フルオロカーボンガスを含むドライエッチング用ガス組成物、およびそれを用いるドライエッチング方法に関する。より詳しくは、高速エッチングが可能で、且つフォトリジストおよびポリシリコンなどの保護膜に対し優れた選択性を示すドライエッチング用ガス組成物およびドライエッチング方法に関する。

背景技術

近年のエレクトロニクスの急速な進歩の大きな一因として、極めて高集積化された半導体デバイスの実用化が挙げられる。ドライエッチング技術は、こうした高集積化のための微細なパターンをシリコンウエハー上に形成するうえで極めて重要な技術として日々改良がなされている。

このドライエッチングでは、プラズマ放電などによりフッ素を含む反応活性種を生成させるため、エッチングガスとしてフッ素原子を多く含むガス類が用いられてきた。フッ素含有エッチングガスとしては、例えば、四フッ化炭素、六フッ化硫黄、三フッ化窒素、三フッ化臭化炭素、トリフルオロメタン、六フッ化エタン、八フッ化プロパンなどの高度にフッ素化された化合物が挙げられている。

ところで、地球環境を保全しようという取り組みが国際的に進められており、特に地球の温暖化防止策は大きな課題になっている。例えば、IPCC（気候変動に関する政府間パネル）においては、国際的な合意事項の中に二酸化炭素の排出量の総量規制が盛り込まれている。こうした状況下において、従来利用されてきた高度にフッ素化された化合物も、その長い大気寿命と大きな地球温暖化係数のため地球温暖化防止の観点から代替物の探索の必要性が指摘されるようになってきた。上記のエッチング用ガスにおいても、四フッ化炭素、六フッ化エタンお

よび六フッ化硫黄の大気寿命はそれぞれ50,000年、10,000年および3,200年と長いことが示されており、赤外線吸収量も多く、地球温暖化への影響が大きいことが知られている。こうした地球温暖化への影響を解決し、しかも従来のエッチング用ガスの性能と比較して遜色のない新たなエッチング用ガスを用いたエッチング方法の開発が望まれている。

一方、ドライエッチングにおいて、フォトレジストおよびポリシリコンなどの保護膜に対する選択性を高める方法が種々提案されている。例えば、特開平4-170026号公報には、パーフルオロプロペン、パーフルオロブテンのような不飽和フルオロカーボンを含むガスを用いて被エッチング基体の温度を50℃以下に制御しながらシリコン化合物をエッチングする技術が開示されている。さらに、特開平4-258117号公報には、パーフルオロシクロプロパン、パーフルオロシクロブタン、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンテンなどの環状飽和または環状不飽和フルオロカーボンを含むガスを用いて、同様に被エッチング基体の温度を50℃以下に制御しながらエッチングする技術が開示されている。

しかしながら、上記公開公報に記載されるようなドライエッチング技術では、ドライエッチング条件によってはエッチングガスがプラズマ放電によって十分に分解せずに基体上で重合して褐色の薄膜状重合体析出物を生成させたり、また、エッチング速度やフォトレジストおよびポリシリコンなどの保護膜に対する選択性が低いという問題点がある。

発明の開示

本発明の目的は、上記のような従来技術の状況に鑑み、フォトレジストおよびポリシリコンなどの保護膜に対し高い選択性を示し、且つ高速でエッチングすることができ、しかも、エッチング工程において基体上に薄膜状重合体析出物を生成するおそれがない、良好なエッチング効果を達成することができるドライエッチング用ガス組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、そのようなドライエッチング用ガス組成物を用いて工業

的有利にドライエッチングする方法を提供することにある。

本発明者らは、種々の飽和および不飽和、ならびに直鎖状および環状のフッ素化合物を含むエッチングガスを用いてシリコン化合物のドライエッチングを繰返した結果、意外にも、パーフルオロシクロペンテンのようなパーフルオロシクロオレフィンを含むエッチングガスを用い、且つエッチング用ガスに少量の酸素ガスまたはガス状酸素含有化合物を含有せしめると、好ましからざる薄膜状重合体析出物を生成するおそれがなく、高速度で且つ高い対フォトレジスト選択性および高い対ポリシリコン選択性をもってドライエッチングが達成できることを見出した。

かくして、本発明によれば、パーフルオロシクロオレフィンと、該パーフルオロシクロオレフィンに基づき1～40モル%の酸素ガスおよびガス状酸素含有化合物の中から選ばれた少なくとも一種の酸素成分を含んでなるドライエッチング用ガス組成物が提供される。

さらに、本発明によれば、パーフルオロシクロオレフィンと、該パーフルオロシクロオレフィンに基づき1～40モル%の酸素ガスおよびガス状酸素含有化合物の中から選ばれた少なくとも一種の酸素成分を含んでなるガス組成物を用いてドライエッチングを行うことを特徴とするドライエッチング方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

本発明において使用するドライエッチング用ガス組成物はパーフルオロシクロオレフィンを含有することを特徴とする。パーフルオロシクロオレフィンとしては、格別限定はないが、炭素数が通常3～8、好ましくは4～6、より好ましくは5であるときにドライエッチング速度の選択性に十分に優れ、しかも重合性や揮発性に問題がなく好適である。かかるパーフルオロシクロオレフィンとしては、例えば、パーフルオロプロペン、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンテン、パーフルオロシクロヘキセン、パーフルオロシクロヘプテン、パーフルオロシクロオクテン、パーフルオロ-1-メチルシクロブテン、パーフルオロ-3-メチルシクロブテン、パーフルオロ-1-メチルシクロペンテン、パ

ーフルオロー 3-メチルシクロペンテンなどが挙げられる。中でも、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンテンおよびパーフルオロシクロヘキセンが好ましく、パーフルオロシクロペンテンが最も好ましい。これらのパーフルオロシクロオレフィン単独または2種以上を組合せて用いることができる。

本発明においては、パーフルオロシクロオレフィン以外のパーフルオロオレフィン、すなわち、直鎖状の不飽和パーフルオロカーボン、および／またはパーフルオロアルカンおよび／またはパーフルオロシクロアルカンを併用してもよいが、これらの併用されるパーフルオロカーボン類を多量に使用すると本発明の目的を達成することはできないので、その量は、通常全フルオロカーボン量の30重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下とする。

本発明で用いるドライエッチング用ガス組成物には、パーフルオロシクロオレフィンの他に酸素ガスおよびガス状酸素含有化合物の中から選ばれた少なくとも一種の酸素成分が含有せしめられる。ここで、「ガス状酸素含有化合物」とは、エッチング条件下にガス状である酸素含有化合物を指し、そのような酸素含有化合物の具体例としては、一酸化炭素、二酸化炭素などの酸化炭素ガス、酸化窒素ガス、および酸化硫黄ガスなどが挙げられる。これらの酸素成分の中でも酸素ガスが好ましい。酸素ガスおよび／またはガス状酸素含有化合物を配合することによって、これらを配合しない場合と比較して、より高い対フォトレジスト選択性および対ポリシリコン選択性が得られ、且つより高速度でのエッチングが可能となる。酸素ガスおよびガス状酸素含有化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を組合せて使用してもよい。

酸素成分の量は、パーフルオロシクロオレフィン100モルに対して1～40モル、好ましくは3～30モル、より好ましくは5～15モルである。酸素成分の量が過少であると、目的とする高速エッチングおよび高い対フォトレジスト選択性、対ポリシリコン選択性が達成困難となる。逆に、その量が過大であるとプラズマ照射下でエッチングガスの酸化反応のみが進行し易く、目的の被エッチング基体材料へのエッチングが行われ難くなる。

なお、所望により、本発明で用いるドライエッチング用ガス組成物には、パー

フルオロシクロオレフィンと酸素ガスおよび／またはガス状酸素含有化合物の他に種々のガスを含有せしめることができる。そのようなガスとしては、従来のエッチングにおいて用いられてきたものを使用することができるが、通常は、被エッチング基体材料に応じた選択や組み合わせが、高いエッチング性能を引き出すうえで重要である。そのようなガスとしては、例えば、窒素ガス、アルゴンガス、水素ガス、塩素ガスなどがあげられる。これらのガスは単独で使用しても良く、また、2種類以上を組合せて使用することもできる。添加するガスの量はガスの被エッチング材料に及ぼす影響の度合いによって異なるが、通常は、パーフルオロシクロオレフィン100重量部に基づき40重量部以下、好ましくは3～25重量部での範囲で選ばれる。

また、本発明で用いるパーフルオロシクロオレフィン含有ドライエッチング用ガス組成物にはハイドロフルオロカーボンガスを添加することができる。ハイドロフルオロカーボンガスは、フッ素原子と水素原子の量比を調整する目的で加えるものであり、揮発性を有するものであれば特に制限はないが、通常は、直鎖状もしくは分岐鎖状または環状の飽和炭化水素の水素原子の半数以上をフッ素で置換した化合物の中より選択される。かかる飽和ハイドロフルオロカーボンガスとしては、例えば、トリフルオロメタン、ペンタフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ヘプタフルオロプロパン、ヘキサフルオロプロパン、ペンタフルオロプロパン、ノナフルオロブタン、オクタフルオロブタン、ヘプタフルオロブタン、ヘキサフルオロブタン、ウンデカフルオロペンタン、デカフルオロペンタン、ノナフルオロペンタン、オクタフルオロペンタン、トリデカフルオロヘキサン、ドデカフルオロヘキサン、ウンデカフルオロヘキサン、ヘプタフルオロシクロブタン、ヘキサフルオロシクロブタン、ノナフルオロシクロペンタン、オクタフルオロシクロペンタン、ヘプタフルオロシクロペンタンなどがあげられる。これらの中でもトリフルオロメタン、ペンタフルオロエタンおよびテトラフルオロエタンが好ましい。ハイドロフルオロカーボンガスは単独で用いてもよく、または2種類以上を組合せて用いてもよい。

添加するハイドロフルオロカーボンガスの量はガスの被エッチング材料に及ぼ

す影響の度合いによって異なるが、通常はパーフルオロシクロオレフィンを含むドライエッチング用ガス組成物全体の50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。

被エッチング基体とは、ガラス基板、シリコン単結晶ウエハー、ガリウムヒ素などの基板上に被エッチング材料の薄膜層を備えたものである。被エッチング材料としては、例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、アルミニウム、タングステン、モリブデン、タンタル、チタン、クロム、酸化クロム、金などがあげられる。被エッチング基体としては、酸化シリコンまたはアルミニウム薄膜を備えたウエハーが好適に用いられる。被エッチング材料が酸化シリコンの場合、その上に設ける保護膜の好ましい例としてはフォトレジストおよびポリシリコンが挙げられる。

ドライエッチング方法において、エッチング用ガス組成物のエッチングの際の圧力は、特別な範囲を選択する必要はなく、一般的には、真空中に脱気したエッチング装置内にガス組成物を $10\text{ torr} \sim 10^{-5}\text{ torr}$ 程度の圧力になるように導入する。好ましくは $10^{-2}\text{ torr} \sim 10^{-3}\text{ torr}$ である。

本発明のドライエッチング方法は常法に従って行うことができる。被エッチング基体の到達温度は、通常、 $0^{\circ}\text{C} \sim$ 約 300°C 、好ましくは $60^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲である。エッチング処理の時間は10秒～10分程度であるが、本発明の方法によれば、高速エッチングが可能なので、生産性向上の見地からも10秒～3分が好ましい。

エッチングの際に照射するプラズマの密度は格別限定されることはなく、低密度ないし高密度領域、すなわち、 $10^8 \sim 10^{12}\text{ cm}^{-3}$ の範囲で適宜選択することができる。

以下、本発明を実施例について、より具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によってその範囲を限定されるものではない。

実施例 1、2

平行平板型プラズマエッチング装置（TUE型、東京応化社製）中に、酸化シリコン膜を表面に形成した直径150mmのシリコンウエハーをセットし、系内

を真空にした後、パーフルオロシクロオレフィンと表1記載量の酸素ガスを含有するエッチング用ガス組成物を50ml/分（ガス温20℃）にて導入した。パーフルオロシクロオレフィンとしてオクタフルオロシクロペンテンを使用した。系内の圧力を300mmTorrに且つ当初のシリコンウエハー温度を20℃として、プラズマ密度 10^9cm^{-3} のプラズマを60秒間照射してエッチング実験を行った。エッチング速度の測定は酸化シリコン（ SiO_2 ）のウエハー中心、およびウエハーの直径に沿った中心から両側へ35mmおよび65mmの測定点の計5点で行った。

このときの各条件での各測定ポイントでのエッチング速度（ウエハー直径上の上記5つの測定点におけるエッチング速度を順次エッチング速度-1～エッチング速度-5とした）を測定し、結果を表1に示した。

さらに、プラズマの照射時間を変えた他は上記と同一のエッチング条件にてフォトレジスト（PR）およびポリシリコン（Poly-Si）のそれぞれエッチング速度を測定し、これらと上記酸化シリコンのエッチング速度との比較により、エッチングの対フォトレジスト選択性および対ポリシリコン選択性を評価した（プラズマ照射時間：フォトレジスト=60秒、ポリシリコン=15秒）。選択性は以下の式より算出し、結果を表1に示した。

選択性＝（酸化シリコンの平均エッチング速度）／（フォトレジストまたはポリシリコンの平均エッチング速度）

なお、エッチング用ガスとして使用したパーフルオロシクロオレフィンであるオクタフルオロシクロペンテンについて、水酸化ラジカルとの反応速度の実測に基づき求めた大気寿命は1.0年であった。この事実から、地球温暖化への影響は極めて低いことが確認された。また、文献（Atmospheric Environment, Vol. 26A, No7, P1331（1992））に準じて分子のHOMOエネルギーを計算し、大気寿命の推算を行った結果、大気寿命は0.3年となった。

表 1

	実 施 例		比 較 例	
	1	2	2	3
酸素量 (モル) *1	11	25	11	25
エッチング速度-1 (Å/分)	2916	3102	3909	2857
エッチング速度-2 (Å/分)	3623	3413	4057	3022
エッチング速度-3 (Å/分)	3037	2925	3952	2926
エッチング速度-4 (Å/分)	3477	3222	4004	2974
エッチング速度-5 (Å/分)	3123	3117	3950	2906
平均エッチング速度 (Å/分)	3235	3156	3974	2937
フトレジストに 対する選択性	15.4	4.7	2.4	1.3
シリコンに 対する選択性	13.6	3.4	1.6	1.0

* オクタフルオロシクロペンテン 100モルまたは四フッ化炭素 100モルに対するモル数

比較例 1

エッチング用ガスとしてオクタフルオロシクロペンテンに酸素ガスを含有せしめなかった他は実施例 1 と同様にエッチング実験を行った。しかしながら、酸素を添加しないとこの条件では全くエッチング反応が進まず、シリコンウエハー上にデポジションが起り、黄かっ色のポリマー膜が生成していた。

比較例 2、3

エッチング用ガス組成物に含まれるパーフルオロシクロオレフィンを従来よりエッチング用ガスとして使用されてきた四フッ化炭素に変えた他は実施例 1、2 と同様にドライエッチングを行った。その結果を表 1 に示す。

産業上の利用可能性

本発明に従って、パーフルオロシクロオレフィンと特定量の酸素ガスおよび／またはガス状酸素含有化合物を含有するエッチング用ガスを用いてドライエッチングすることによって、高速エッチングが可能となり、且つ高い対ポリシリコン選択性および高い対フォトリジスト選択性が達成される。また、エッチングに際し、好ましからざる薄膜状重合体析出物の生成を完全に回避することができる。さらに、ウエハーを冷却する必要がないので、外部冷却装置に接続された内部冷却手段を具えた特殊なエッチング装置を用いることが必要でなく、工業的に著しく有利である。

請求の範囲

1. パーフルオロシクロオレフィンと、該パーフルオロシクロオレフィンに基づき1～40モル%の酸素ガスおよびガス状酸素含有化合物の中から選ばれた少なくとも一種の酸素成分を含んでなるドライエッチング用ガス組成物。

2. 酸素成分の含有量が、該パーフルオロシクロオレフィンに基づき3～30モル%である請求の範囲第1項記載のドライエッチング用ガス組成物。

3. 酸素成分の含有量が、該パーフルオロシクロオレフィンに基づき5～15モル%である請求の範囲第1項記載のドライエッチング用ガス組成物。

4. パーフルオロシクロオレフィンが3～8個の炭素原子を有する請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のドライエッチング用ガス組成物。

5. パーフルオロシクロオレフィンが4～6個の炭素原子を有する請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のドライエッチング用ガス組成物。

6. パーフルオロシクロオレフィンがパーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンテンおよびパーフルオロシクロヘキセンの中から選ばれる請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のドライエッチング用ガス組成物。

7. 酸素成分が酸素ガスである請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のドライエッチング用ガス組成物。

8. 酸素成分が酸化炭素ガス、酸化窒素ガスおよび酸化硫黄ガスの中から選ばれる請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のドライエッチング用ガス組成物。

9. さらに、ガス組成物合計重量に基づき50モル%以下の飽和ハイドロフルオロカーボンを含む請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載のドライエッチング用ガス組成物。

10. さらに、ガス組成物合計重量に基づき30モル%以下の飽和ハイドロフルオロカーボンを含む請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載のドライエッチング用ガス組成物。

11. 飽和ハイドロフルオロカーボンが、直鎖状もしくは分岐鎖状または環状

の飽和炭化水素の水素原子の半数以上をフッ素原子で置換した化合物である請求の範囲第9項または第10項に記載のドライエッチング用ガス組成物。

12. パーフフルオロシクロオレフィンと、該パーフルオロシクロオレフィンに基づき1～40モル%の酸素ガスおよびガス状酸素含有化合物の中から選ばれた少なくとも一種の酸素成分を含んでなるガス組成物を用いてドライエッチングを行うことを特徴とするドライエッチング方法。

13. 酸素成分の含有量が、該パーフルオロシクロオレフィンに基づき3～30モル%であるガス組成物を用いる請求の範囲第12項に記載のドライエッチング方法。

14. パーフフルオロシクロオレフィンとして、3～8個の炭素を有するものを含むガス組成物を用いる請求の範囲第12項または第13項に記載のドライエッチング方法。

15. パーフフルオロシクロオレフィンとして、4～6個の炭素を有するものを含むガス組成物を用いる請求の範囲第12項または第13項に記載のドライエッチング方法。

16. パーフフルオロシクロオレフィンとして、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンテンおよびパーフルオロシクロヘキセンの中から選ばれる少なくとも一種を用いる請求の範囲第12項または第13項に記載のドライエッチング方法。

17. 酸素成分として、酸素ガスを含むガス組成物を用いる請求の範囲第12項～第16項のいずれかに記載のドライエッチング方法。

18. 被エッチング基体の到達温度が0～300℃、ガス組成物の圧力が10 torr～ 10^{-5} torrにてプラズマを照射する請求の範囲第12項～第17項のいずれかに記載のドライエッチング方法。

19. 照射するプラズマの密度が $10^8 \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ の範囲である請求の範囲第18項に記載のドライエッチング方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ H01L21/302

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ H01L21/302

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1960 - 1998

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 05-283374, A (Sony Corp.), October 29, 1993 (29. 10. 93), Page 4, right column, line 49 to page 5, right column, line 44; Fig. 2 (Family: none)	1-7, 12-19 1 - 19
X Y	JP, 06-318575, A (Sony Corp.), November 15, 1994 (15. 11. 94), Page 5, left column, line 47 to page 6, right column, line 48 (Family: none)	1, 2, 4-6, 8, 12-16, 18, 19 1 - 19
X Y	JP, 05-094974, A (Sony Corp.), April 16, 1993 (16. 04. 93), Page 4, right column, line 39 to page 5, left column, line 47 (Family: none)	1, 2, 4-6, 8, 12-16, 18, 19 1 - 19
Y	JP, 06-177092, A (Sony Corp.), June 24, 1994 (24. 06. 94), Page 4, line 46 to page 5, line 45 (Family: none)	1 - 19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
January 27, 1998 (27. 01. 98)

Date of mailing of the international search report
February 10, 1998 (10. 02. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03966

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 05-326460, A (Sony Corp.), December 10, 1993 (10. 12. 93),	1, 2, 4-6, 12
Y	Page 6, lines 21 to 49 (Family: none)	1 - 19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl⁸ H 01 L 21/302

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl⁸ H 01 L 21/302

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1960-1998

日本国公開実用新案公報 1971-1998

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP05-283374A (ソニー株式会社) 29.10月.1993(29.10.93), 第4頁	1~7, 12~19
Y	右欄第49行~第5頁右欄第44行、第2図 (ファミリーなし)	1~19
X	JP06-318575A (ソニー株式会社) 15.11月.1994(15.11.94), 第5頁	1, 2, 4~6, 8,
Y	左欄第47行~第6頁右欄第48行 (ファミリーなし)	12~16, 18, 19
X	JP05-094974A (ソニー株式会社) 16.4月.1993(16.04.93), 第4頁右	1~19
Y	欄第39行~第5頁左欄第47行 (ファミリーなし)	1, 2, 4~6, 8,
Y	JP06-177092A (ソニー株式会社) 24.6月.1994.(24.06.94), 第4頁	12~16, 18, 19
X	第46行~第5頁第45行 (ファミリーなし)	1~19
Y	JP05-326460A (ソニー株式会社) 10.12月.1993(10.12.93), 第6頁	1~19
	第21~49行 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6, 12
		1-19

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.01.98

国際調査報告の発送日

10.02.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

4M 9275